

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЛИГАТУР Al-Nd И Mg-Nd

*Ахмедов М. Ч.*

*Руководитель – проф., д.х.н. Лебедев В.А*

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»,  
г. Екатеринбург  
mlm@mail.ustu.ru

Электролитические способы находят все большее применение при получении редких металлов и их сплавов. Многие из этих металлов имеют относительно высокую точку плавления, а их галоидные соединения (особенно хлориды) – низкие точки кипения. Для сокращения потерь дефицитных солей за счет их возгона с зеркала ванны температуру электролита устанавливают ниже точки плавления металлов, вследствие чего на твердом катоде они выделяются в виде кристаллов плохо сцепленных между собой и катодом, разрастающийся по направлению к аноду. Во избежание замыкания, устанавливается достаточно большое межполюсное расстояние, а катодный осадок время от времени уплотняют механически, в результате чего часть металла отрывается и распыляется в объеме электролита, что приводит к снижению прямого извлечения и выхода по току. Из ванны катодный осадок извлекается с большим захватом солей, достигающая 50 % и более. Качество порошка металла получаемого таким путем снижается из-за трудности отделения его от электролита.

В практике электролитического получения металлов и сплавов нашли применение жидкие металлические катоды. Электролизом с жидкими катодами относительно просто получают сплавы, приготовление которых обычными методами сплавления представляют некоторые сложности.

Для того, чтобы правильно выбрать условия электролиза необходимо знать особенности катодных процессов при выделении металлов, ионы которых входят в состав электролита. Изучение поляризации жидкометаллических катодов позволяет выявить потенциалы выделения отдельных металлов, предельные токи разрядов их ионов, предельные токи сплавообразования. По результатам этих измерений можно выбрать оптимальные плотности тока, температуру и концентрации, при которых необходимо осуществлять электролиз.

Исследование катодных процессов проводили методом снятия поляризационных кривых. Плотность тока повышали ступенчато от  $2 \cdot 10^{-3}$  до  $0,27 \text{ А/см}^2$ . При каждой плотности тока потенциал анода относительно свинцового электрода сравнения измеряли в момент отключения поляризующего тока. Продолжительность импульса тока и паузы составляла 10 сек.

Результаты приведены на рис. 1.

На поляризационных кривых 1 и 2, отражающих зависимость потенциалов магниевого (кривая 1) и алюминиевого (кривая 2) катодов относительно хлорного электрода сравнения от логарифма плотности тока, видно несколько характерных участков. Первый из них расположен в области низких плотностей тока при потенциалах 2,60 и 2,20 В, соответственно.

Выше  $2 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> потенциалы катодов начинают смещаться в сторону электроотрицательных значений, что отвечает разряду на катоде ионов  $\text{Nd}^{3+}$  с образованием сплавов Nd–Al и Nd–Mg. Этот процесс сопровождается деполяризацией, большей примерно на 0,4 В в случае алюминия, что хорошо согласуется с термодинамическими расчетами. Повышение катодной плотности тока выявляет предельный ток разряда ионов  $\text{Nd}^{3+}$ . Потенциалы катодов быстро смещаются в отрицательную область, до значений, при которых становится возможным разряд ионов щелочных металлов. При плотностях тока выше 1-2 А/см<sup>2</sup> для магниевого катода потенциалы меняются незначительно, что свидетельствует о появлении на поверхности электрода самостоятельной фазы щелочного металла.

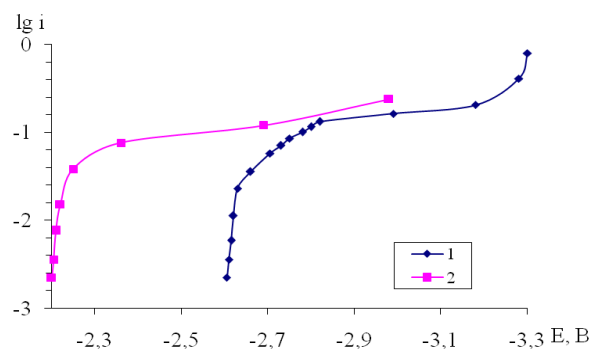


Рисунок 1. Поляризационные кривые Mg (1) и Al (2) жидких катодов в расплаве KCl-NaCl-6,95 вес. %  $\text{NdCl}_3$  при 738 °C,  $i = 0,10$  А/см<sup>2</sup>

Предельные плотности тока практически одинаковы для магниевого и алюминиевого электродов, составляют 0,15 А/см<sup>2</sup>, и близки к наблюдавшимся ранее [1] при осаждении иттрия и церия на жидком цинковом и висмутовом катоде, соответственно, из расплава KCl-NaCl+4 вес. %  $\text{CeCl}_3(\text{YCl}_3)$  при 700 °C.

Приготовление сплавов редкоземельных металлов с магнием и алюминием осуществляют разными методами. Сложность получения индивидуальных редкоземельных металлов, а также потери их при сплавлении с магнием и алюминием вызывают необходимость поиска других методов.

Осаждение неодима на жидкие магниевый и алюминиевый катоды проводили из расплава  $KCl - NaCl$ , содержащего 6,95 вес. %  $NdCl_3$ . Исходя из поляризационных кривых (рис. 1), катодную плотность тока выбрали  $0,10 \text{ A/cm}^2$  для обоих электродов. Электролиз проводили с нерастворимым анодом из графита при температуре  $738^\circ\text{C}$ . Количество пропущенного электричества соответствовало получению наиболее легкоплавких сплавов, содержащих 30 вес. % неодима.

На рис. 2 и 3 показаны  $U$ - $\tau$  кривые магниевое и алюминиевого катодов при электролизе расплава  $KCl-NaCl-6,95$  вес. %  $NdCl_3$  при плотностях тока  $0,10 \text{ A/cm}^2$ .

Из рисунков видно, что напряжение на ванне под током и относительно анода при отключении тока монотонно смещается в сторону электроотрицательных значений, что соответствует накоплению неодима в магнии и алюминии.

В результате электролиза, получены компактные сплавы с гладкой поверхностью, медленно окисляющиеся на воздухе с выходом по току 77,23 % для катода из магния и 95,87 % для катода из алюминия. Более высокий выход по току для алюминиевого катода обусловлен большей депполяризацией при выделении неодима на жидком алюминии.

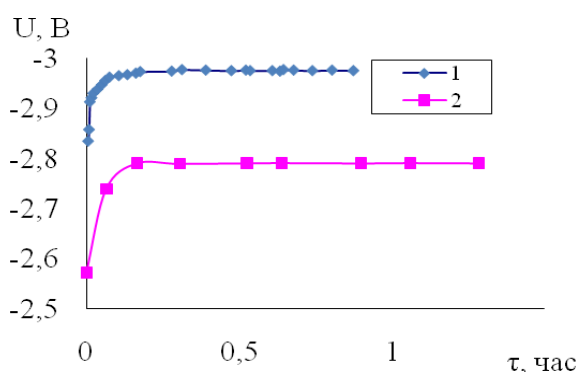


Рисунок 2.

$U - \tau$  кривая магниевое катода при электролизе расплава  $KCl-NaCl-6,95$  вес. %  $NdCl_3$  при  $738^\circ\text{C}$ ,  $i = 0,10 \text{ A/cm}^2$ :

1 – под током, 2 – без тока

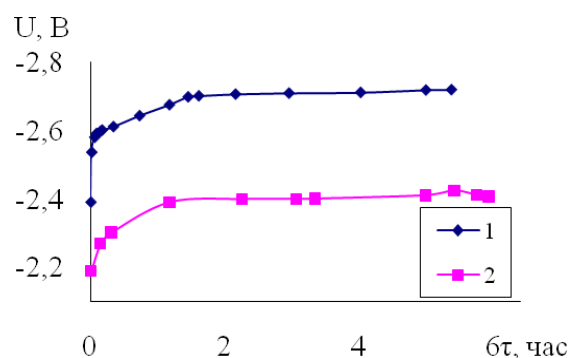


Рисунок 3.

$U - \tau$  кривая алюминиевого катода при электролизе расплава  $KCl-NaCl-6,95$  вес. %  $NdCl_3$  при  $738^\circ\text{C}$ ,  $i = 0,10 \text{ A/cm}^2$ :

1 – под током, 2 – без тока

Удельный расход электроэнергии для процесса, рассчитанный по уравнению:  $W = \frac{U_{cp}}{q \cdot \eta}$ , кВт/кг; составил 2,14 и 1,53 кВт·ч/кг для магниевое и алюминиевого катодов, соответственно; где  $U_{cp}$  – среднее напряжение, В;  $\eta$  – выход по току;  $q$  – электрохимический эквивалент неодима ( $1,795 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ ). Полученный результат значительно ниже приводимых в литературе

[2] значений расхода электроэнергии, при получении мишметалла (выход по току – 50 %, напряжение на ванне – 12 В, удельный расход электроэнергии – 13,87 кВт·ч/кг) и церия (выход по току – 70 %, напряжение на ванне – 12 В, удельный расход электроэнергии – 9,85 кВт·ч/кг).

Электролитический способ получения сплавов неодима с магнием и алюминием имеет существенное преимущество перед используемыми методами сплавления компонентов в металлическом состоянии, заключающееся в том, что в процессе электролиза используют не металлический неодим, а его галоидные соли, что существенно снижает затраты связанные с получением р.з.м. Процесс электролитического получения лигатур может протекать непрерывно при условии периодического извлечения из ванны получаемого сплава и введения в электролит хлорида неодима.

Используемые литературные источники:

1. Ничков И.Ф. Кинетика выделения редких тугоплавких металлов на жидких катодах. В сб.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков.-Киев: Наукова думка, 1969, с. 76...103.
2. Каплан Г.Е., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.И. Электролиз в металлургии редких металлов.-М.:Металлургиздат, 1963, 360 с.